

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-341221

(43)Date of publication of application : 03.12.2003

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

(21)Application number : 2002-152498

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 27.05.2002

(72)Inventor : NISHIOKA TOMOKO

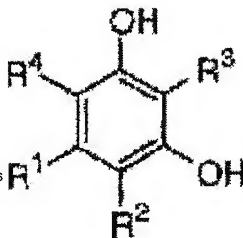
TAKASHIMA MASANOBU

(54) INK JET RECORDING SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording sheet wherein ozone resistance for a sufficiently long period is improved while keeping a favorable ink-absorbing property, and also, a paper surface coloring is suppressed.

SOLUTION: This ink jet recording sheet has a coloring material-receiving layer on a supporting body, and the coloring material-receiving layer contains at least one kind of substituted resorcinols. As the substituted resorcinol, a compound represented by general formula (1) can be counted. In general formula (1), R1 to R4 each represent a hydrogen atom, an aliphatic group, an aromatic group, a heterocyclic group, a halogen atom, an amino group, a cyano group, an alkoxy group, an alkoxy carbonyl group, an aryl oxy group, an aryl oxy carbonyl group, an acyl group, an acyl oxy group, an alkyl sulfonyl group, an aryl sulfonyl group, an acyl amino sulfonyl group, an alkoxy carbonyl oxy group and so forth. In this case, at least one of R1 to R4 is not the hydrogen atom.



一般式 (1)

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the

examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-341221

(P2003-341221A)

(43) 公開日 平成15年12月3日 (2003.12.3)

(51)Int.Cl. ¹	識別記号	F I	チーエーエー(参考)		
B 4 1 M	5/00	B 4 1 M	5/00	B	2 C 0 5 6
B 4 1 J	2/01	B 4 1 J	3/04	1 0 1 Y	2 H 0 8 6

審査請求 未請求 請求項の数12 ○L (全 35 頁)

(21) 出願番号 特願2002-152496(P2002-152496)

(22) 出願日 平成14年5月27日 (2002.5.27)

(71) 出願人 000035201

富士写真フイルム株式会社
神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 西岡 朋子

静岡県富士宮市中大里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 高島 正伸

静岡県富士宮市中大里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外 3 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用シート

(57) 【要約】

【課題】 良好なインク吸収性を持ちながら、十分長期の耐オゾン性を向上させ、かつ紙面着色を抑制したインクジェット記録用シートを提供する。

【解決手段】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が置換レゾルシノールを少なくとも一種含有するインクジェット記録用シートである。置換レゾルシノールとしては、下記一般式 (1) で表される化合物を挙げることができる。

【化1】



一般式 (1)

〔R¹～R⁴ : 水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリ

ールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノスルホニル基、アルコキシカルボニルオキシ基等。ただし、R¹～R⁴の少なくとも一つは水素原子ではない。〕

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、

前記色材受容層が溶剤レゾルシノールを少なくとも一種含有することを特徴とするインクジェット記録用シート。

【請求項2】 前記置換レゾルシノールが下記一般式

(1) で示される化合物であることを特徴とする請求項1に記載のインクジェット記録用シート。

【化1】



一般式 (1)

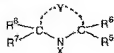
【一般式(1)中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノスルホニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を示す。ただし、R¹、R²、R³、及びR⁴の少なくとも一つは水素原子ではない。】

【請求項3】 前記一般式(1)中、R²、R³、及びR⁴が水素原子であることを特徴とする請求項2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項4】 前記一般式(1)中、R¹、R²、R³、及びR⁴が、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基(ただし、R¹、R²、R³、R⁴の少なくとも一つは水素原子ではない)であることを特徴とする請求項2に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項5】 さらに、前記色材受容層が、下記一般式(2)で表されるヒンダードアミン系化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする請求項1から4のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【化2】



一般式 (2)

【一般式(2)中、YはC及びNと共に5〜7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。Xは水素原子、

脂肪族基、芳香族基、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アシルオキシ基、又は水酸基を示す。R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示す。ここで、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、及びYのうちのいずれか二つの基が互いに結合して5〜7員環を形成していてもよい。】

【請求項6】 前記色材受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする請求項1から5のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項7】 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルバモイル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類の少なくとも1種を含むことを特徴とする請求項6に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項8】 さらに、前記色材受容層が、微粒子を含有することを特徴とする請求項1から7のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項9】 前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び炭素ノーマイトの少なくとも1種であることを特徴とする請求項8に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項10】 前記色材受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする請求項1から9のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項11】 さらに、前記色材受容層が、媒染剤を含有することを特徴とする請求項1から10のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【請求項12】 前記色材受容層が、少なくとも、微粒子、水溶性樹脂、及び架橋剤を含有する第1の塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1)前記第1の塗布液を塗布すると同時、

(2)前記第1の塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が半乾状態を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性の第2の塗布液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われ、前記第1の塗布液、第2の塗布液、又はこれらとは別の第3の塗布液の少なくとも一つに前記置換レゾルシノールを含有することを特徴とする請求項1から11のいずれか1項に記載のインクジェット記録用シート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水性インク(色材として染料又は顔料を用いたもの)及び油性インク等の液状インクや、常温では固体であり、溶融液状化させて

印刷に供する固体状インク等を用いたインクジェット記録に供給される記録媒体に関し、詳しくは、優れたインク受像性能を有し記録画像の耐オゾン性が良好であり、かつ紙面着色のないインクジェット記録用シートに関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報技術産業の急速な発展に伴い、種々の情報処理システムが開発され、その情報処理システムに適した記録方法および記録装置も開発され、各々実用化されている。これらの記録方法の中でも、インクジェット記録方法は、多種の記録材料に記録可能なこと、ハード（装置）が比較的低価格でコンパクトであること、静電性に優れること等の利点から、オフイスは勿論、いわゆるホームユースにおいても広く用いられてきている。

【0003】また、近年のインクジェットプリンターの高解像度化に伴い、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得ることも可能になってきており、このようなハード（装置）の進歩に伴って、インクジェット記録用の記録シートも各種開発されてきている。このインクジェット記録用シートに要求される特性としては、一般的に、

(1) 速乾性があること（インクの吸収速度が大きいこと）、(2) インクドットの径が適正で均一であること（エッジのないこと）、(3) 粒状性が良好であること、(4) ドットの円筒性が高いこと、(5) 色濃度が高いこと、(6) 彩度が高いこと（くすみのないこと）、(7) 印刷面の耐水性や耐光性、耐オゾン性が良好なこと、(8) 記録シートの白化度が高いこと、(9) 記録シートの保存性が良好なこと（長期保存でも黄変着色を起こさないこと、長期保存で画像がにじまないこと）、(10) 変形にくく寸法安定性が良好であること（カールが十分小さいこと）、(11) ハード走行性が良好であること等が挙げられる。更に、いわゆる写真ライクな高画質記録物を得る目的で用いられるフォト光沢紙の用途においては、上記諸特性に加えて、光沢性、表面平滑性、短縮写真に類似した印刷紙質の融合性等も要求される。

【0004】上記した諸特性の向上を目的として、近年では色材受容層に多孔質構造を有するインクジェット記録用シートが開発され実用化されている。このようなインクジェット記録用シートは多孔質構造を有することで、インク受容性（速乾性）に優れた高い光沢を有する。

【0005】例えば、特開平10-119423号公報や開10-217601号公報等では、微細な無機顔料粒子及び不溶性樹脂を含有し、高い空隙率を有する色材受容層が支持体上に設けられたインクジェット記録用シートが提案されている。これらのインクジェット記録用シート、特に、無機顔料微粒子としてシリカを用いた多孔質構造からなる色材受容層を設けたインクジェット記録用シートは、その構成によりインク吸収性に優れ、高

解像度の画像を形成し得る高いインク受容性能を有し且つ高光沢を示すことができる。

【0006】しかしながら、空気中の微量ガス、特にオゾンは、経時にによる記録画像の褪色の原因となる。上述の多孔質構造を有する色材受容層が設けられたインクジェット記録用シートは、多くの空隙を有することから、空気中のオゾンガスによって記録画像が褪色し易い。このため、上記多孔質構造の色材受容層を有するインクジェット記録用シートにとって、空気中のオゾンに対する耐性（耐オゾン性）は非常に重要な特性である。

【0007】上記オゾンによる褪色を防止するために、特開2001-260519号公報には、スルフィン酸化合物やチオスルホン酸化合物、チオスルフィン酸化合物を含有するインクジェット記録材料が提案されている。またEP1, 138, 509には、親水性基を有するチオエーテル化合物を含有するインクジェット記録用シートが提案されている。これらはいずれも耐オゾン性に効果はあるが、その効果は長期に亘って十分な耐オゾン性を付与することができない問題があった。

【0008】画像保存性を向上する目的で、色退色防止剤として、フェノール誘導体を含有するインクジェット記録シートが、特開62-26319号公報、特開昭58-8684号公報、特開平3-13376号公報、特開平9-1922号公報等に記載されている。該フェノール誘導体を含有するインクジェット記録シートは耐光性は向上するが、一方で、白色部に黄変が生じるというフェノール性ヒドロキシル基特有の問題があり、特に、オゾン雰囲気下では顕著な着色が生じた。

【0009】また、特開平11-348419号公報、特開2000-280619号公報には、フェノール性ヒドロキシル基を2つ有するハイドロキノンやカテコール誘導体を含有するインクジェット記録シートが提案されている。これらの化合物は、フェノール性ヒドロキシル基を1つ有する化合物に比べ、耐オゾン性向上効果が大きい、一方で紙面の着色度も増加するという欠点があった。

【0010】同様に、ヒドロキシル基を3つ含有するレゾルシノールに関しても、特開昭58-8684号公報、特開平1-241487号公報、特開平11-165461号公報に記載がある。特開昭58-8684号公報では印字濃度向上の目的の添加剤として用いられており、保存耐性については何ら記載はない。また、いずれの特許においても、そのフェノール性ヒドロキシル基特有の紙面着色については全く言及されていない。実際、レゾルシノールは、ハイドロキノン、カテコールに比較し、紙面の着色は低減されるが、依然フェノール性化合物特有の紙面着色は大きな問題となっていた。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】上述のように、色材受容層が良好なインク吸収性を有し、高解像度の画像を形

成できるとともに、その形成画像が耐光性、経時にじみ、光沢性に優れるインク受容性能を備えながら、保存性に十分長期の耐劣化性を備え、かつ色材受容層の着色を抑えたインクジェット記録用シートは未だ提案されていないのが現状である。本発明は特に良好なインク吸収性を持ちながら、十分長期の耐劣化性を向上させ、かつ画面着色を抑制したインクジェット記録用シートを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するための手段は、以下の通りである。

<1> 支持体上に色材受容層を有するインクジェット記録用シートにおいて、前記色材受容層が置換レゾルシノールを少なくとも一種含有することを特徴とするインクジェット記録用シートである。

【0013】<2> 前記置換レゾルシノールが下記一般式(1)で示される化合物であることを特徴とする前記<1>に記載のインクジェット記録用シートである。

【0014】

【化3】



一般式(1)

【一般式(1)中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノスルホニル基、アリールスルホニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルボニル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を示す。ただし、R¹、R²、R³、及びR⁴の少なくとも一つは水素原子ではない。】

【0015】<3> 前記一般式(1)中、R²、R³、及びR⁴が水素原子であることを特徴とする前記<2>に記載のインクジェット記録用シートである。

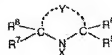
【0016】<4> 前記一般式(1)中、R¹、R²、R³、及びR⁴が、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基(ただし、R¹、R²、R³、R⁴の少なくとも一つは水素原子ではない)であることを特徴とする前記<2>に記載のインクジェット記録用シートである。

【0017】<5> さらに、前記色材受容層が、下記一般式(2)で表されるヒンダードアミン系化合物を少なくとも一種含有することを特徴とする前記<1>から

<4>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0018】

【化4】



一般式(2)

【一般式(2)中、YはC及びNと共に5〜7員環を形成するに必要な非金属原子群を示す。Xは水素原子、脂肪族基、芳香族基、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アシルオキシ基、又は水酸基を示す。R⁵、R⁶、R⁷、及びR⁸は互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示す。ここで、R⁵、R⁶、R⁷、R⁸、及びYのうちのいずれか二つの基が互いに結合して5〜7員環を形成してもよい。】

【0019】<6> 前記色材受容層が、更に水溶性樹脂を含有することを特徴とする前記<1>から<5>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0020】<7> 前記水溶性樹脂が、ポリビニルアルコール系樹脂、セルロース系樹脂、エーテル結合を有する樹脂、カルボニル基を有する樹脂、カルボキシル基を有する樹脂、及びゼラチン類の少なくとも一種を含むことを特徴とする前記<6>に記載のインクジェット記録用シートである。

【0021】<8> さらに、前記色材受容層が、微粒子を含有することを特徴とする前記<1>から<7>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0022】<9> 前記微粒子が、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子、及び擬ペーパートの少なくとも一種であることを特徴とする前記<8>に記載のインクジェット記録用シートである。

【0023】<10> 前記色材受容層が、水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含有することを特徴とする前記<1>から<9>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0024】<11> さらに、前記色材受容層が、染料を含有することを特徴とする前記<1>から<10>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0025】<12> 前記色材受容層が、少なくとも微粒子、水溶性樹脂、及び架橋剤を含有する第1の塗布液を塗布した塗布層を架橋硬化させた層であり、前記架橋硬化が、(1)前記第1の塗布液を塗布すると同時に、

(2) 前記第1の塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減圧乾燥を示す前のいずれかのときに、pH8以上の塩基性の第2の塗布液を前記塗布層又は塗膜に付与することにより行われ、前記第1の塗布液、第2の塗布液、又はこれらとは別の第3の塗布液の少なくとも一つに前記置換レゾルシノールを含有することを特徴とする前記<1>から<11>のいずれかに記載のインクジェット記録用シートである。

【0026】

【発明の実態の形態】本発明のインクジェット記録用シートは、支持体上に色材受容層を有し、該色材受容層に置換レゾルシノールを少なくとも一種含有することとを特徴としている。本発明者は、レゾルシノールに置換基を導入した本発明に係る化合物が、十分な耐オゾン効果を発揮しながらも、フェノール性ヒドロキシル基特有の紙面着色が低減可能なことを見出し本発明を想到に至った。

【0027】置換レゾルシノールとは、レゾルシノールの芳香族炭素の少なくとも一つに置換基を有する化合物を表し、具体的には下記一般式(1)で表すことができる。

【0028】

【化5】



一般式(1)

【0029】一般式(1)中、R¹、R²、R³、及びR⁴は、それぞれ独立に、水素原子、脂肪族基、芳香族基、複素環式基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノスルホニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルオキシ基、又はアリールスルホニルオキシ基を示す。ただし、R¹、R²、R³、及びR⁴の少なくとも一つは水素原子ではない。

【0030】R¹、R²、R³、R⁴で表される脂肪族基としては、例えば、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキニル基、置換アルキニル基、アラルキル基、置換アラルキル基等が挙げられ、中でも、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基が好ましく、アルキル基、置換アルキル基が最も好ましい。また、前記脂肪族基は環状脂肪族基でも、鎖状脂肪族基でもよく、分岐を有していてもよい。

【0031】前記アルキル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキル基が挙げられ、該アルキル基の炭素原子数としては、1〜30が好ましく、1〜20がより好ましい。置換アルキル基のアルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲については、アルキル基の場合と同様である。また、前記アルキル基は、置換基を有するアルキル基、無置換アルキル基のいずれであってもよい。

【0032】前記アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、オクチル基、2-エチルヘキシル基、デシル基、ドデシル基、オクタデシル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ネオペンチル基、イソプロピル基、イソブチル基、1-ブチル基等が挙げられる。

【0033】前記置換アルキル基の置換基としては、ヒドロキシル基、ハロゲン原子、アミノ基、シアノ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、アシルアミノスルホニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アシルアミノ基、アルキルスルホニルオキシ基、アリールスルホニルオキシ基等が挙げられる。

【0034】前記アルケニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルケニル基が挙げられ、該アルケニル基の炭素原子数としては、2〜30が好ましく、2〜20がより好ましい。また、該アルケニル基は、置換基を有する置換アルケニル基、無置換アルケニル基のいずれであってもよく、置換アルケニル基のアルケニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルケニル基の場合と同様である。

【0035】前記アルケニル基としては、ビニル基、プロペニル基、アリル基、イソプロペニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、2-ペンテニル基、ドデセニル基、オクタデセニル基、シクロヘキセニル基などが挙げられる。前記置換アルケニル基の置換基としては、前記アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0036】前記アルキニル基としては、直鎖状、分岐状、環状のアルキニル基が挙げられ、該アルキニル基の炭素原子数は2〜30が好ましく、2〜20がより好ましい。また、該アルキニル基は、置換基を有する置換アルキニル基、無置換アルキニル基のいずれであってもよく、置換アルキニル基のアルキニル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアルキニル基の場合と同様である。

【0037】前記アルキニル基としては、エチニル基、2-プロピニル基、1-ブチニル基、2-ブチニル基、ペンチニル基、ヘキシニル基、オクチニル基、2-エチルヘキシニル基、デシニル基、ドデシニル基、オクタデシニル基、などが挙げられる。置換アルキニル基の置換基としては、前記アルキル基の場合と同様の置換基が挙

けられる。

【0038】前記アラルキル基は、直鎖状、分岐状、環状のアラルキル基が挙げられ、該アラルキル基の炭素原子数としては、7から35が好ましく、7から25がより好ましい。また、該アラルキル基は、置換基を有するアラルキル基、無置換のアラルキル基のいずれであってもよく、置換アラルキル基のアラルキル部分の炭素原子数の好ましい範囲はアラルキル基の場合と同様である。

【0039】前記アラルキル基としては、ベンジル基、フェネチル基、 α -メチルベンジル基、ジフェニルメチル基、シナミル基などが挙げられる。置換アラルキル基の置換基としては、前記置換アラルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0040】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表される芳香族基としては、例えば、アリール基、置換アリール基が挙げられる。アリール基の炭素原子数としては、6〜30が好ましく、6〜20がより好ましい。置換アリール基のアリール部分の好ましい炭素原子数の範囲は、アリール基と同様である。

【0041】前記アリール基としては、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、アントリル基、 α -ナフチル基、 β -ナフチル基、スチリル基等が挙げられる。置換アリール基の置換基としては、前記置換アラルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0042】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表される複素環式基としては、N、O、又はSを含む複素環式基、例えば、フリル基、チエニル基、ビリジル基、ピラゾリル基、イソキサゾリル基、イソチアゾリル基、イミダゾリル基、オキサゾリル基、チアゾリル基、ピリダズル基、ピリミジル基、ピラジル基、トリアゾリル基、テトラゾリル基、キノリル基、ペンタゾリル基、ペンソキサゾリル基、ペンゾイミダゾリル基、イソキノリル基、チアジアゾリル基、モルホリル基、ペバジリル基、ペバジノ基、インドリル基、イソインドリル基等が挙げられる。これら複素環式基は置換基を有していてもよく、該置換基としては、前記置換アラルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0043】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられる。

【0044】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるアミノ基としては、無置換アミノ基でも置換基を有するアミノ基であってもよい。例えば、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールアミノ基、ジアリールアミノ基が挙げられ、アルキル基、アリール基としては、前記アラルキル基、アリール基の場合と同様の例が挙げられる。置換基を有するアミノ基の場合、該置換基としては、前記置換アラルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0045】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるアルコキシ

基としては、無置換アルコキシ基でも置換基を有するアルコキシ基であってもよく、炭素数としては1〜18が好ましく、1〜12がより好ましく、1〜6が最も好ましい。例えば、メトキシ基、エトキシ基、プロポキシ基、ブトキシ基、ペンチルオキシ基、ヘキシルオキシ基、オクチルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシ基、デシルオキシ基、ドデシルオキシ基、オクタデシルオキシ基、シクロヘキシルオキシ基、シクロペンチルオキシ基、ネオペンチルオキシ基、イソプロポキシ基、イソブトキシ基、 s -ブトキシ基、1-ブチルオキシ基等が挙げられ、中でも、メトキシ基、エトキシ基が好ましい。置換基を有するアルコキシ基の場合、該置換基としては、前記置換アラルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0046】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるアルコキシカルボニル基としては、無置換アルコキシカルボニル基でも置換基を有するアルコキシカルボニル基でもよく、炭素数としては1〜18が好ましく、1〜12がより好ましく、1〜6が最も好ましい。このようなアルコキシカルボニル基としては、例えば、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、プロポキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基、ペンチルオキシカルボニル基、ヘキシルオキシカルボニル基、オクチルオキシカルボニル基、2-エチルヘキシルオキシカルボニル基、デシルオキシカルボニル基、ドデシルオキシカルボニル基、オクタデシルオキシカルボニル基、シクロヘキシルオキシカルボニル基、シクロペンチルオキシカルボニル基、ネオペンチルオキシカルボニル基、イソプロポキシカルボニル基、イソブトキシカルボニル基、1-ブトキシカルボニル基、ベンジルオキシカルボニル基等が挙げられ、中でもメトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基が最も好ましい。アルコキシカルボニル基が置換基を有する場合、該置換基としては、前記置換アラルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0047】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるアリールオキシ基としては、無置換アリールオキシ基でも置換基を有するアリールオキシ基であってもよい。前記アリールオキシ基としては、例えば、フェニルオキシ基、 α -ナフチルオキシ基、 β -ナフチルオキシ基、トリルオキシ基、キシリルオキシ基、アントリルオキシ基等が挙げられる。置換アリールオキシ基の場合、前記置換アラルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0048】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるアリールオキシカルボニル基としては、無置換アリールオキシカルボニル基でも置換基を有するアリールオキシカルボニル基であってもよい。前記アリールオキシカルボニル基としては、例えば、フェニルオキシカルボニル基、 α -ナフチルオキシカルボニル基、 β -ナフチルオキシカルボニル基、トリルオキシカルボニル基、キシリルオキシカルボニル基、アントリルオキシカルボニル基、スチリルオキシ

等が挙げられる。置換アリールオキシカルボニル基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0049】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアルキル基としては、無置換アルキル基でも置換基を有するアルキル基であってもよい。前記アルキル基としては、例えば、ホルミル基、アセチル基、プロピオン基、ブチル基、パレリル基、イソパレリル基、ヘキサノイル基、アクリロイル基、ステアロイル基、ベンゾイル基、ナフトイル基などが挙げられる。置換アルキル基の場合としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0050】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアリールオキシ基としては、無置換アリールオキシ基でも置換基を有するアリールオキシ基であってもよい。前記アリールオキシ基としては、例えば、アセチルオキシ基、プロピオンオキシ基、ブチルオキシ基、パレリルオキシ基、イソパレリルオキシ基、ヘキサノイルオキシ基、アクリロイルオキシ基、ステアロイルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、ナフトイルオキシ基などが挙げられる。置換アリールオキシ基の場合としては、前記置換アリールオキシ基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0051】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアルキルスルホン基としては、無置換アルキルスルホン基でも置換基を有するアルキルスルホン基であってもよい。前記アルキルスルホン基としては、例えば、メタンスルホン基、エタンスルホン基、イソブタンスルホン基、ヘキサンスルホン基、デカンスルホン基、オクタデカンスルホン基などが挙げられる。置換アルキルスルホン基の場合としては、前記置換アルキルスルホン基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0052】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアリールスルホン基としては、無置換アリールスルホン基でも置換基を有するアリールスルホン基であってもよい。前記アリールスルホン基としては、例えば、ベンゼンスルホン基、トルエンスルホン基、キシレンスルホン基、ナフタレンスルホン基、アントラセンスルホン基などが挙げられる。置換アリールスルホン基の場合としては、前記置換アリールスルホン基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0053】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアリールアミノスルホン基としては、無置換アリールアミノスルホン基でも置換基を有するアリールアミノスルホン基であってもよい。前記アリールアミノスルホン基としては、アセチルアミノスルホン基、プロピオンアミノスルホン基、ブチルアミノスルホン基、パレリルアミノスルホン基、イソパレリルアミノスルホン基、ヘキサノイルアミノスルホン基、アクリロイルアミノスルホン基、ステアロイルアミノスルホン基、ベンゾイルアミノスルホン基、ナフトイルアミノスルホン基などが挙げられる。置換アリールアミノスルホン基の

置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0054】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアルコキシカルボニルオキシ基としては、無置換アルコキシカルボニルオキシ基でも置換基を有するアルコキシカルボニルオキシ基であってもよい。前記アルコキシカルボニルオキシ基としては、例えば、メトキシカルボニルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、プロピオキシカルボニルオキシ基、ブトキシカルボニルオキシ基、ペンチルオキシカルボニルオキシ基、ヘキシルオキシカルボニルオキシ基、オクタデシルオキシカルボニルオキシ基、2-エチルヘキシルオキシカルボニルオキシ基、デシルオキシカルボニルオキシ基、ドデシルオキシカルボニルオキシ基、オクタデシルオキシカルボニルオキシ基、シクロヘキシルオキシカルボニルオキシ基、シクロペンチルオキシカルボニルオキシ基、ネオペンチルオキシカルボニルオキシ基、イソプロピルオキシカルボニルオキシ基、イソブチルオキシカルボニルオキシ基、1-ブチルオキシカルボニルオキシ基などが挙げられる。置換アルコキシカルボニルオキシ基の場合としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0055】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアリールカルボニルオキシ基としては、無置換アリールカルボニルオキシ基でも置換基を有するアリールカルボニルオキシ基であってもよい。前記アリールカルボニルオキシ基としては、例えば、フェニルオキシカルボニルオキシ基、 α -ナフチルオキシカルボニルオキシ基、 β -ナフチルオキシカルボニルオキシ基、トリルオキシカルボニルオキシ基、キシリルオキシカルボニルオキシ基、アントリルオキシカルボニルオキシ基、ステリルオキシ基などが挙げられる。置換アリールカルボニルオキシ基の場合としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0056】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアリールアミノ基としては、無置換アリールアミノ基でも置換基を有するアリールアミノ基であってもよい。前記アリールアミノ基としては、例えば、ホルミルアミノ基、アセチルアミノ基、プロピオンアミノ基、ブチルアミノ基、パレリルアミノ基、ヘキサノイルアミノ基、アクリロイルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、ナフトイルアミノ基などが挙げられる。置換アリールアミノ基の場合としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0057】R¹、R²、R³、R⁴で表されるアルキルスルホンオキシ基としては、無置換アルキルスルホンオキシ基でも置換基を有するアルキルスルホンオキシ基であってもよい。前記アルキルスルホンオキシ基としては、メタンスルホンオキシ基、エタンスルホンオキシ基、イソブタンスルホンオキシ基、ヘキサンスルホンオキシ基、デカンスルホンオキシ基、オクタデカンスルホンオキシ基が挙げられる。置換アルキル

13

スルホニルオキシ基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0058】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表されるアリールスルホニルオキシ基としては、無置換アリールスルホニルオキシ基でも置換基を有するアリールスルホニルオキシ基であってもよい。前記アリールスルホニルオキシ基としては、ベンゼンスルホニルオキシ基、トルエンスルホニルオキシ基、キシレンスルホニルオキシ基、ナフタレンスルホニルオキシ基、アントラセンスルホニルオキシ基などが挙げられる。置換アリールスルホニルオキシ基の置換基としては、前記置換アルキル基の場合と同様の置換基が挙げられる。

【0059】 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 で表される置換基として、紙面着色低減の観点から、脂肪族基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基が好ましく、脂肪族基がよ

14

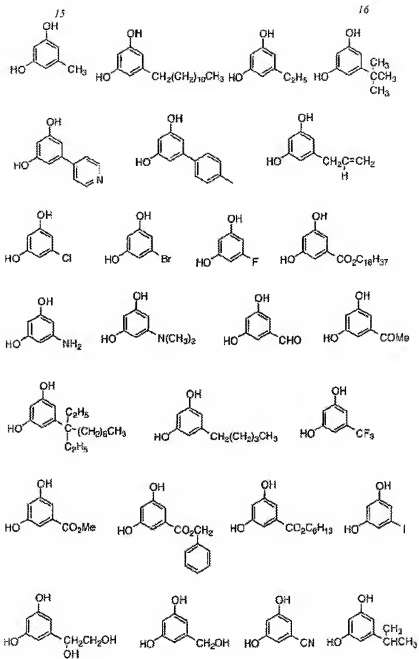
り好ましく、中でもメチル基が最も好ましい。

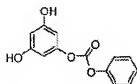
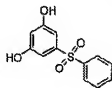
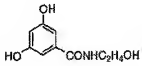
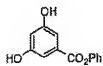
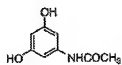
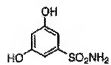
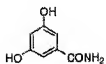
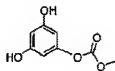
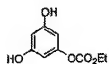
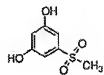
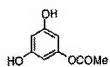
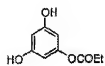
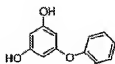
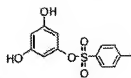
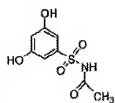
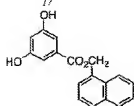
【0060】 $R^1 \sim R^4$ で表される置換基として、耐オゾン性向上の観点から、 $R^2 \sim R^4$ の少なくとも一つが水素原子であることが好ましく、 R^2 または R^1 が水素原子であることがより好ましく、 R^2 、 R^4 の両方が水素原子であることが特に好ましい。さらに、 $R^2 \sim R^4$ が水素原子であり、 R^1 のみに水素原子以外の置換基を有する5位置換レゾルシノールが最も好ましい。

【0061】以下に、本発明のインクジェット記録シートに含有される、前記一般式(1)で表される化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

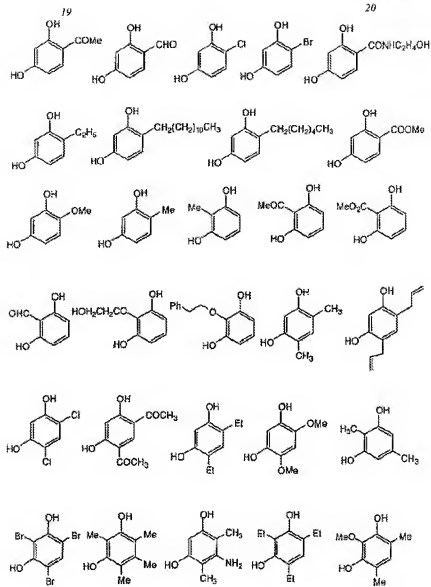
【0062】

【化6】



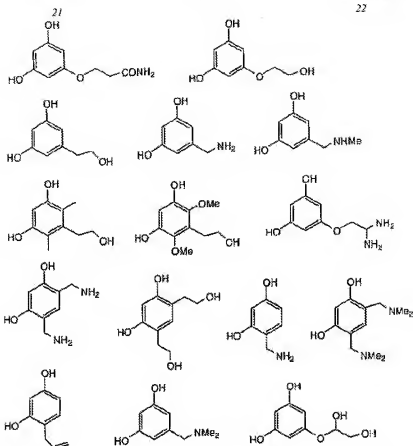


【化8】



【0065】

【化9】



【0066】本発明に係る置換レゾルシノールを色材受容剤に含有させる際には、水溶性有機溶媒、例えばアルコール化合物（メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノプロピルエーテル、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタンなど）、エーテル化合物（テトラヒドロフラン、ジオキサンなど）、アミド化合物（ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンなど）、ケトン化合物（アセトンなど）等を混合して水への親和性を高めた状態で添加してもよい。

【0067】本発明に係る置換レゾルシノールが十分な水溶性を持たない場合は、疎水性有機溶媒、例えばエステル化合物（酸酢エチル、アジピン酸ジブチル、ブチル酸ブチル、ステアリン酸メチル、トリクレジルフォスフェートなど）、エーテル化合物（アニソール、ヒドロキシエトキシベンゼン、ハイドロキノンジブチルエーテルなど）、炭化水素化合物（トルエン、キシレン、ジイソプロピルオクタレンなど）、アミド化合物（N-ブチルベンゼンスルホンアミド、ステアリン酸アミドなど）、アルコール化合物（2-エチルヘキシルアルコール、ベンジルアルコール、フェニルアルコールなど）、ケトン化合物（ヒドロキシアセトフェノン、ベン

ゾフェノン、シクロヘキサンなど）、又は上述の水溶性有機溶媒等を混合して添加してもよい。添加するときの形態は、油滴、ラテックス、固体分散、ポリマー分散などでもよい。

【0068】本発明に係る置換レゾルシノールの色材受容剤における含有量は、 $0.01 \text{ g/m}^2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、 $0.05 \text{ g/m}^2 \sim 3 \text{ g/m}^2$ がより好ましい。

【0069】また、レゾルシン骨格を有する化合物以外の耐オゾン性改良剤と併用することで、耐オゾンの効果が向上する場合がある。これは、官能基ごとにオゾンとの反応性や反応数が異なるためであり、異なる効果を有する二種類以上の化合物群を組み合わせても単独で

40 用いる場合に比べて相乗効果が確認されることもある。

【0070】また、耐オゾン性改良効果以外の画像耐性向上添加剤を併用することも好ましい。この場合の耐性向上剤として、紫外線吸収剤、酸化防止剤、溶剤防止剤などが挙げられる。

【0071】これら紫外線吸収剤、耐オゾン改良剤、酸化防止剤、溶剤防止剤としては、レゾルシン骨格以外のフェノール化合物（ベンジドフェノール化合物を含む）、アルキルチオメチルフェノール化合物、ヒドロキノン化合物、アルキル化ヒドロキノン化合物、トコフェノール化合物、チオフェニルエーテル化合物、2-メロ

上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、O-、N-及びS-ベンゾル化合物、ヒドロキシベンジル化合物、トリアジン化合物、ホスホネート化合物、アシルアミノフェノール化合物、エステル化合物、アミド化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、2-（2-ヒドロキシフェニル）ベンゾトリアゾール化合物、2-ヒドロキシベンゾフェノン化合物、アクリレート、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物（TEMPO化合物を含む）、2-（2-ヒドロキシフェニル）1,3,5-トリアジン化合物、金属不活性化剤、ホスフィット化合物、ホスホナイト化合物、ヒドロキシアミン化合物、ニトロ化合物、還元剤スカベンジャー、ポリアミド安定剤、ポリエーテル化合物、塩基性補助安定剤、核剤、ベンゾフラノン化合物、インドリノン化合物、ホスフィン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、尿素化合物、ヒドロラジト化合物、アミジン化合物、糖化合物、ヒドロキシアニソ香酸化合物、ジヒドロキシアニソ香酸化合物、トリヒドロキシアニソ香酸化合物等が挙げられる。

【0072】これらの中でも、アルキル化フェノール化合物、2個以上のチオエーテル結合を有する化合物、ビスフェノール化合物、アスコルビン酸、アミン系抗酸化剤、水溶性又は疎水性の金属塩、有機金属化合物、金属錯体、ヒンダードアミン化合物、ヒドロキシアミン化合物、ポリアミン化合物、チオ尿素化合物、ヒドロラジト化合物、ヒドロキシアニソ香酸化合物、ジヒドロキシアニソ香酸化合物、トリヒドロキシアニソ香酸化合物等が好ましい。

【0073】具体的な化合物例は、特開2002-13005号、特開10-182621号、特開2001-260519号、特公平4-34953号、特公平4-34513号、特開平11-170686号、特公平4-34512号、EPI138509号、特開昭60-67190号、特開平7-276808号、特開2001-94829号、特開昭47-10537号、同58-11942号、同58-21284号、同59-19945号、同59-46646号、同59-109055号、同63-53544号、特公昭36-10466号、同42-26187号、同48-30492号、同48-31255号、同48-41572号、同48-54965号、同50-10726号、米国特許第2,719,086号、同3,707,375号、同3,754,919号、同4,220,711号、

【0074】特公昭45-4699号、同54-5324号、ヨーロッパ公開特許第223739号、同309401号、同309402号、同310551号、同第310552号、同第459416号、ドイツ公開特許第3435413号、特開昭54-48535号、同60-107384号、同60-107383号、同60-

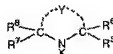
-125470号、同60-125471号、同60-125472号、同60-287485号、同60-287486号、同60-287487号、同60-287488号、同61-160287号、同61-185483号、同61-211079号、同62-146678号、同62-146680号、同62-146679号、同62-282885号、同62-262047号、同63-051174号、同63-89877号、同63-88380号、同66-88381号、同63-113536号、

【0075】同63-163351号、同63-203372号、同63-224989号、同63-251282号、同63-267594号、同63-182484号、特開平1-239282号、特開平2-262654号、同2-71262号、同3-121449号、同4-291685号、同4-291684号、同5-61166号、同5-119449号、同5-188687号、同5-188686号、同5-110490号、同5-1108437号、同5-170361号、特公昭48-43295号、同48-33212号、米国特許第4814262号、同第4980275号等の各公報又は明細書に記載のものが挙げられる。

【0076】中でも、特に下記一般式（2）で示されるヒンダードアミン化合物と組み合わせることで、良好な耐オゾン性と耐光性を兼ね備えたインクジェット記録シートを得ることが可能である。

【0077】

【化10】



一般式（2）

【0078】一般式（2）中、YはC及びNと共に5〜7員環を形成するのに必要な非金属原子群を示す。Xは水素原子、脂肪族基、芳香族基、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、スルフィニル基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ基、アシルオキシ基、又は水酸基を示す。R^a、R^b、R^c、及びR^dは互いに同一でも異なってもよく、それぞれ独立に、水素原子又はアルキル基を示す。ここで、R^e〜R^d、Yのうちいずれか二つの基が互いに結合して5〜7員環を形成していてもよい。

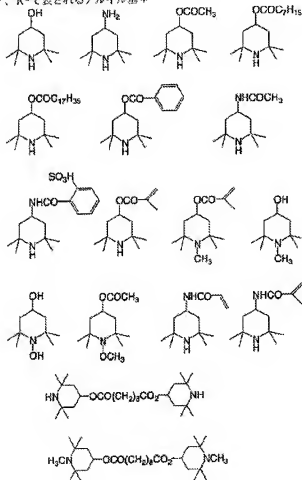
【0079】Xで表される、水素原子、脂肪族基、芳香族基、アシル基、アルコキシカルボニル基、スルホニル基、スルホニルオキシ基、オキシラジカル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、アリールオキシカルボニル

*としては、前記R¹、R²、R³、R⁴で表されるアルキル基の例と同様である。

【0082】以下に、本発明のインクジェット記録シートに含有される、前記一般式(2)で示されるヒンダードアミン系化合物の好ましい具体例を挙げるが、本発明はこれらに何ら限定されるものではない。

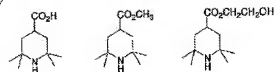
【化113】

【化113】

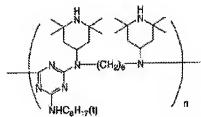
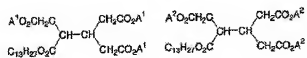
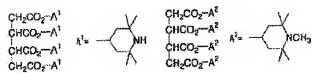
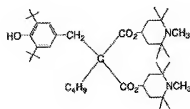


【化 12】

27

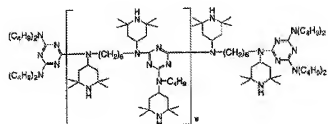
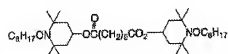
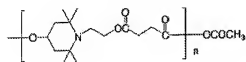
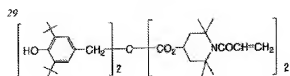


28



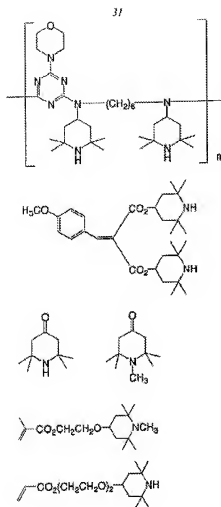
【0085】

【化13】



【0086】

【化14】



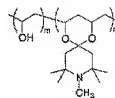
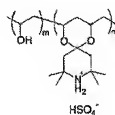
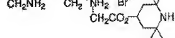
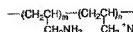
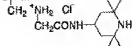
(17)

特開2003-341221

[0087]

[化15]

—(CH₂CH)_n—



20

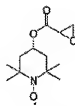
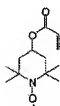
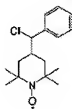
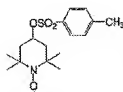
[0088]

[化16]

33



34

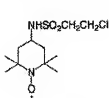
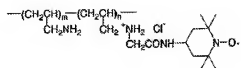
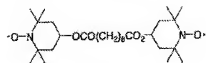


【0089】

【化17】

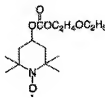
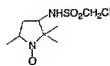
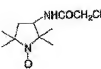
(19)

35



【0090】

【化18】



【0091】これら一般式(2)で示されるヒンダードアミン系化合物と本発明に係る置換レゾルシノールは、それぞれ1種ずつ併用してもよいし、2種以上同士を併用してもよい。さらに、一般式(2)で示されるヒンダードアミン系化合物、本発明に係る置換レゾルシノール以外の添加物と併用してもよい。

【0092】一般式(2)で示されるヒンダードアミン系化合物や、本発明に係る置換レゾルシノールや、一般式(2)で示されるヒンダードアミン系化合物以外の添加物を色材受容剤に含有させる方法は、前記本発明に係る置換レゾルシノールを色材受容剤に含有させる方法と同様である。

【0093】一般式(2)で示されるヒンダードアミン系化合物や、本発明に係る置換レゾルシノール、一般式(2)で示されるヒンダードアミン系化合物以外の添加物の色材受容剤中の含有量は、0.01~5g/m²が好ましく、0.05~3g/m²がより好ましい。

【0094】(水溶性樹脂) 本発明のインクジェット記録用シートにおいては、色材受容剤に、置換レゾルシノールと共に水溶性樹脂を含有することが好ましい。

【0095】上記水溶性樹脂としては、例えば、親水性構造単位としてヒドロキシ基を有する樹脂であるポリビニルアルコール系樹脂(ポリビニルアルコール(PVA)、アセトアセリル変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルアルコール、アニオン変性ポリビニル

アルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール等)、セルロース系樹脂(メチルセルロース(MC)、エチルセルロース(EC)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、カルボキシメチルセルロース(CMC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、ヒドロキシエチルメチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース等)、キチン類、キトサン類、デンプン、エーテル結合を有する樹脂(ポリエチレンオキシド(PEO)、ポリプロピレンオキシド(PPO)、ポリエチレングリコール(PEG)、ポリビニルエーテル(PVE)等)、カルバモイル基を有する樹脂(ポリアクリルアミド(PAAM)、ポリビニルピロリドン(PVP)、ポリアクリル酸ヒドロラジ等)等が挙げられる。また、解離性基としてカルボキシ基を有するポリアクリル樹脂、マレイン酸樹脂、アルギン酸樹脂、ゼラチン類等も挙げることができる。

【0096】以上の中でも、特にポリビニルアルコール系樹脂が好ましい。該ポリビニルアルコールの例としては、特公平4-52786号、特公平5-67432号、特公平7-29479号、特許第2537827号、特公平7-57553号、特許第2502998号、特許第3053231号、特開昭63-176173号、特許第2604367号、特開平7-276787号、特開平9-207425号、特開平11-58941号、特開2000-135858号、特開2001-

39

ー205924号、特開2001-287444号、特開昭62-278080号、特開平9-39373号、特許第2750433号、特開2000-158801号、特開2001-213045号、特開2001-328345号、特開平8-324105号、特開平11-348417号等の各公報に記載されたものなどが挙げられる。また、ポリビニルアルコール系樹脂以外の水溶性樹脂の例としては、特開平11-165461号公報の段落番号0011-0014に記載の化合物なども挙げることができる。これら水溶性樹脂はそれぞれ単独で用いてもよく、2種以上を併用して用いてもよい。

【0097】本発明に係る水溶性樹脂の含有量としては、色材受容層の全面積質量に対して、9~40質量%が好ましく、12~33質量%がより好ましい。

【0098】(微粒子)本発明のインクジェット記録用シートにおいては、色材受容層に、置換レゾルシノールと共に微粒子を含有することが好ましい。色材受容層が微粒子を含有することにより多孔質構造が得られ、これによりインクの吸収性能が向上する。特に、該微粒子の色材受容層における肉形分含有量が0質量%以上、より好ましくは60質量%を超えていると、更に良好な多孔質構造を形成することが可能となり、十分なインク吸収性を備えたインクジェット記録用シートが得られるので好ましい。ここで、微粒子の色材受容層における肉形分含有量は、色材受容層を構成する組成物中の水以外の成分に基づき算出される含有量である。本発明に係る微粒子としては、有機微粒子及び無機微粒子を使用できるが、インク吸収性及び画像安定性の点から、無機微粒子を含有するのが好ましい。

【0099】上記有機微粒子としては例えば、乳化重合、マイクロエマルジョン系重合、ソープフリー重合、シード重合、分散重合、懸濁重合などにより得られるポリマー微粒子が好ましく、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリアクリレート、ポリアミド、シリコン樹脂、フェノール樹脂、天然高分子等の粉末、ラテックス又はエマルジョン状のポリマー微粒子等が挙げられる。

【0100】上記無機微粒子としては、例えば、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、二酸化チタン、硫酸バリウム、珪酸カルシウム、ゼオライト、カオリナイト、ハロイサイト、雲母、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、硫酸カルシウム、珪ペーマイト、酸化亜鉛、水酸化亜鉛、アルミナ、珪酸アルミニウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、酸化ジルコニウム、水酸化ジルコニウム、酸化セリウム、酸化ランタン、酸化イットリウム等が挙げられる。これらの中でも良好な多孔質構造を形成する観点より、シリカ微粒子、コロイダルシリカ、アルミナ微粒子又は珪ペーマイトが好ましい。微粒子は1次粒子のみを用いても、又は2次粒子を形成した状態で使用してもよい。これら微粒子の平均一次粒径は

40

2 μ m以下が好ましく、200nm以下がより好ましい。更に、平均一次粒径が20nm以下のシリカ微粒子、平均一次粒径が30nm以下のコロイダルシリカ、平均一次粒径が20nm以下のアルミナ微粒子、又は平均細孔半径が2~15nmの擬ペーマイトがより好ましく、特にシリカ微粒子、アルミナ微粒子、擬ペーマイトが好ましい。

【0101】シリカ微粒子は、通常その製造法により溶法粒子と乾式法(気相法)粒子とに大別される。上記溶法式では、ケイ酸の酸分解により活性シリカを生成し、これを適度に重合させ凝集法降させて含水シリカを得る方法が主流である。一方、気相法は、ハロゲン化元素の高温気相加水分解による方法(火炎加水分解法)、ケイ砂とコークスとを電気炉中でアークによって加熱還元気化し、これを空気で酸化する方法(アーク法)によって無水シリカを得る方法が主流であり、「気相法シリカ」とは該気相法によって得られた無水シリカ微粒子を意味する。本発明に用いるシリカ微粒子としては、特に気相法シリカ微粒子が好ましい。

【0102】上記気相法シリカは、含水シリカと表面のシラノール基の密度、空孔の有無に相違があり、異なる性質を示すが、空隙率が高い三次元構造を形成するのに適している。この理由は明らかではないが、含水シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が5~8個/nm²で多く、シリカ微粒子が密に凝集(アグリゲート)し、一方、気相法シリカの場合には、微粒子表面におけるシラノール基の密度が2~3個/nm²であり少ないことから疎な凝集(フロキュレート)となり、その結果、空隙率が高い構造になるものと推定される。

【0103】上記気相法シリカは、比表面積が特に大きいので、インクの吸収性、保持の効率が高く、また、屈折率が低いので、適切な粒子径まで分散をこなせば受容層に透明性を付与でき、高い色濃度と良好な発色性が得られるという特徴がある。受容層が透明であることは、OHF等透明性が要求とされる用途のみならず、フォト光沢紙等の記録用シートに適用する場合でも、高い色濃度と良好な発色性光沢を得る観点で重要である。

【0104】上記気相法シリカの平均一次粒子径としては30nm以下が好ましく、20nm以下が更に好ましく、10nm以下が特に好ましく、3~10nmが最も好ましい。上記気相法シリカは、シラノール基による水素結合によって粒子同士が付着しやすいため、平均一次粒子径が30nm以下の場合に空隙率の大きい構造を形成することができ、インク吸収特性を効果的に向上させることができる。

【0105】また、シリカ微粒子は、前述の他の微粒子と併用してもよい。該他の微粒子と上記気相法シリカとを併用する場合、全微粒子中の気相法シリカの含有量は、30質量%以上が好ましく、50質量%以上が更に

好ましい。

【0106】本発明に係る無機微粒子としては、アルミナ微粒子、アルミナ水和物、これらの混合物又は複合物も好ましい。この内、アルミナ水和物は、インクを十分に吸収し定着することなどから好ましく、特に、擬ペーマイト ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) が好ましい。アルミナ水和物は、種々の形態のものを用いることができるが、容易に平滑な膜が得られることから糸状のペーマイトを原料として用いることが好ましい。

【0107】擬ペーマイトの細孔構造については、その平均細孔半径は $1 \sim 3.0 \text{ nm}$ が好ましく、 $2 \sim 1.5 \text{ nm}$ がより好ましい。また、その細孔容積は $0.3 \sim 2.0 \text{ ml/g}$ が好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ ml/g}$ がより好ましい。ここで、上記細孔半径及び細孔容積の測定は、窒素吸脱着法により測定されるもので、例えば、ガス吸脱着アナライザー (例えば、コールター社製の商品名「オムニゾーブ369」) により測定できる。また、アルミナ微粒子の中では気相法アルミナ微粒子が比表面積が大きく好ましい。該気相法アルミナの平均一次粒子径としては 3.0 nm 以下が好ましく、 2.0 nm 以下が更に好ましい。

【0108】上述の微粒子をインクジェット記録用シートに用いる場合は、例えば、特開平10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-968897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-20877号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-192777号、特開2001-301314号等の公報に開示された態様でも、好ましく用いることができる。

【0109】本発明において、色材受容層を主として構成する。前述の水溶性樹脂と上記微粒子とは、それぞれ単一素材であってもよいし、複数の素材の混合系を使用してもよい。尚、透明性を保持する観点からは、微粒子特にシリカ微粒子に組み込まれる水溶性樹脂の種類が重要となる。前記気相法シリカを用いる場合には、該水溶性樹脂としては、ポリビニルアルコール系樹脂が好ましく、その中でも、純化度 $70 \sim 100\%$ のポリビニルアルコール系樹脂がより好ましく、純化度 $80 \sim 99.5\%$ のポリビニルアルコール系樹脂が特に好ましい。

【0110】前記ポリビニルアルコール系樹脂は、その構造単位に水酸基を有するが、この水酸基と前記シリカ微粒子の表面シリanol基とが水素結合を形成するため、シリカ微粒子の二次粒子を網目構造とした三次元網目構造を形成し易くなる。この三次元網目構造の形成によって、空隙率が高く十分な強度のある多孔質構造の色材受容層を形成されたと考えられる。インクジェット

記録において、上述のようにして得られた多孔質の色材受容層は、毛細管現象によって急速にインクを吸収し、インク染みの発生しない真円性の良好なドットを形成することができる。

【0111】また、ポリビニルアルコール系樹脂は、前記その他の水溶性樹脂を併用してもよい。該他の水溶性樹脂と上記ポリビニルアルコール系樹脂とを併用する場合、全水溶性樹脂中、ポリビニルアルコール系樹脂の含有量は、 5.0 質量%以上が好ましく、 7.0 質量%以上が更に好ましい。

【0112】<微粒子と水溶性樹脂との含有比>微粒子 (x) と水溶性樹脂 (y) との質量含有比 $\{P/B \text{ 比} (x/y)\}$ は、色材受容層の膜構造及び膜強度にも大きな影響を与える。即ち、質量含有比 $\{P/B \text{ 比}\}$ が大きくなると、空隙率、細孔容積、表面積 (単位質量当り) が大きくなるが、密度や強度は低下する傾向にある。

【0113】本発明のインクジェット記録用シートにおいて、色材受容層は、上記質量含有比 $\{P/B \text{ 比} (x/y)\}$ としては、該 P/B 比が大き過ぎることに起因する、膜強度の低下や乾燥時のひび割れを防止し、かつ P/B 比が小さ過ぎることによって、該空隙が破損によって塞がれ易くなり、空隙率が減少することでインク吸水性が低下するのを防止する観点から、 $1.5 : 1 \sim 10 : 1$ が好ましい。

【0114】インクジェットプリンターの搬送系を通過する場合、記録用シートに応力が増加することがあるが、色材受容層は十分な膜強度を有していることが必要である。またシート状に裁断加工する場合、色材受容層の割れや剥がれ等を防止する上でも、色材受容層には十分な膜強度を有していることが必要である。これらの場合を考慮すると、前記質量比 $\{x/y\}$ としては $5 : 1$ 以下がより好ましく、一方インクジェットプリンターで、高速インク吸水性を確保する観点からは、 $2 : 1$ 以上であることがより好ましい。

【0115】例えば、平均一次粒子径が 2.0 nm 以下の気相法シリカ微粒子と水溶性樹脂とを、質量比 $\{x/y\} : 2 : 1 \sim 5 : 1$ で水溶液中に完全に分散した塗布液を支持体上に塗布し、該塗布液を乾燥した場合、シリカ微粒子の二次粒子を個目鎖とする三次元網目構造が形成され、その平均細孔径が 3.0 nm 以下、空隙率が $50 \sim 80\%$ 、細孔比容積が 0.5 ml/g 以上、比表面積が $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 以上の、透光性の多孔質膜を容易に形成することができる。

【0116】(架橋剤) 本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、微粒子および水溶性樹脂を含む塗布層が、更に該水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤を含み、該架橋剤と水溶性樹脂との架橋反応によって硬化された多孔質膜である態様が好ましい。

【0117】上記の水溶性樹脂、特にポリビニルアルコールの架橋には、ホウ素化合物が好ましい。該ホウ素化

47

のシアン化ビニル；エチレン、プロピレン等のオレフィン類、等が挙げられる。

【0131】上記（メタ）アクリル酸アルキルエステルとしては、アルキル部位の炭素数が1～18の（メタ）アクリル酸アルキルエステルが好ましく、例えば、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸プロピル、（メタ）アクリル酸イソプロピル、（メタ）アクリル酸n-ブチル、（メタ）アクリル酸イソブチル、（メタ）アクリル酸1-ブチル、（メタ）アクリル酸ヘキシル、（メタ）アクリル酸オクチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアリル等が挙げられる。中でも、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタアクリレート、ヒドロキシエチルメタアクリレートが好ましい。上記非炭素モノマーも、一種単独で又は二種以上を組合せて使用できる。

【0132】更に、前記ポリマー増染剤として、ポリジアルギメチルアンモニウムクロライド、ポリメタクリロイルオキシエチル- β -ヒドロキシエチルジメチルアンモニウムクロライド、ポリエチレンジミン、ポリリアルアミン及びその誘導体、ポリアミド-ポリリアル樹脂、カチオン化でんぷん、ジシアングリッドホルマリン縮合物、ジメチル-2-ヒドロキシプロピルアンモニウム塩縮合物、ポリビニル、ポリビニルアミン、ジシアングリッドホルマリン縮合物に代表されるジシアン系カチオン樹脂、ジシアングリッドジエチレンジミン縮合物に代表されるポリリアル系カチオン樹脂、エピクロヒドリン-ジメチルアミン付加重合物、ジメチルジリアルアンモニウムクロリド-S₀₂共重合物、ジリアルアンモニウム-S₀₂共重合物、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基をエステル部分に有する（メタ）アクリレート含有ポリマー、第4級アンモニウム塩基置換アルキル基を有するスチルル型ポリマー等も好ましいものとして挙げることができる。

【0133】前記ポリマー増染剤として、具体的には、特開昭48-28325号、同54-74430号、同54-124726号、同55-22766号、同55-142339号、同60-23850号、同60-23851号、同60-23852号、同60-23853号、同60-57836号、同60-60643号、同60-118834号、同60-122940号、同60-122941号、同60-122942号、同60-235134号、特開平1-161236号の各公報、米国特許2484430号、同2548564号、同3148061号、同3309690号、同4115124号、同4124386号、同4193800号、同4273853号、同4282305号、同4450224号、特開平1-161236号、同10-81064号、同10-119423号、同10-157277

48

号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-96897号、同2001-138627号、特開平11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号、同8-174992号、同11-92777号、特開2001-301314号、特公平5-35162号、同5-35163号、同5-35164号、同5-88846号、特開平7-118333号、特開2000-344990号、特許第264847号、同2661677号等の各公報に記載のもの等が挙げられる。中でもポリリアルアミン及びその誘導体が特に好ましい。

【0134】本発明における有機増染剤としては、特に経時退色の防止の観点から、重量平均分子量が1000以下でのポリリアルアミン及びその誘導体が好ましい。

【0135】本発明において、ポリリアルアミン又はその誘導体としては、公知の各種リアルアミン重合体及びその誘導体を使用できる。このような誘導体としては、ポリリアルアミンと酸との塩（酸としては塩酸、硫酸、リン酸、硝酸などの有機酸、メタンスルホン酸、トルエンスルホン酸、酢酸、プロピオン酸、樟皮酸、（メタ）アクリル酸などの有機酸、あるいはこれらの組み合わせ）や、リアルアミンの一部分のみを塩にしたもの、ポリリアルアミンの高分子反応による誘導体、ポリリアルアミンと他の共重合可能なモノマーとの共重合体（該モノマーの具体例としては（メタ）アクリル酸エステル類、スチレン類、（メタ）アクリルアミド類、アクリロニトリル、ビニルエステル類等）が挙げられる。

【0136】ポリリアルアミンおよびその誘導体の具体例としては、特昭昭62-31722号、特公平2-14364号、特昭昭63-43402号、同63-43403号、同63-45721号、同63-29881号、特公平1-26362号、同2-56365号、同2-57084号、同4-41686号、同6-2780号、同6-45649号、同6-15592号、同4-68622号、特許第3199227号、同3008369号、特開平10-330427号、同11-21321号、特開2000-281728号、同2001-106736号、特開昭62-256801号、特開平7-173286号、同7-213897号、同9-235318号、同9-302026号、同11-121321号、W/O99/21901号、W/O99/19372号、特開平5-140213号、特表平11-506481号等の各公報に記載の化合物があげられる。

【0137】本発明に係る増染剤としては、無機増染剤を用いることも可能で、多価の水溶性金属塩や疎水性金属塩化合物が挙げられる。無機増染剤の具体例としては、

例えば、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、スカンジウム、チタン、バナジウム、マンガン、鉄、ニッケル、銅、亜鉛、ガリウム、ゲルマニウム、ストロンチウム、イットリウム、ジルコニウム、モリブデン、インジウム、バリウム、ランタン、セリウム、プラセオジミウム、ネオジミウム、サマリウム、ユーロピウム、ガドリニウム、ジスプロシウム、エルビウム、イットルビウム、ハフニウム、タングステン、ビスマスから選択される金属の塩又は錯体が挙げられる。

【0138】具体的には例えば、酢酸カルシウム、塩化カルシウム、ギ酸カルシウム、硫酸カルシウム、酢酸バリウム、硫酸バリウム、リン酸バリウム、塩化マンガン、酢酸マンガン、辛酸マンガンニ水合物、硫酸マンガンアンモニウム六水和物、塩化第二鉄、塩化アンモニウム銅(Ⅰ)三水合物、硫酸銅、塩化コバルト、チオシアン酸コバルト、硫酸コバルト、硫酸ニッケル六水和物、塩化ニッケル六水和物、酢酸ニッケル四水和物、硫酸ニッケルアンモニウム六水和物、アミド硫酸ニッケル四水和物、硫酸アルミニウム、アルミニウムミョウバン、塩基性ポリ水酸化アルミニウム、非硫酸アルミニウム、チオ硫酸アルミニウム、ポリ塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム九水和物、塩化アルミニウム六水和物、臭化第一鉄、塩化第二鉄、塩化第三鉄、硫酸第一鉄、硫酸第二鉄、フェノールスルホン亜鉛錯体、臭化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛六水和物、硫酸亜鉛、四塩化チタン、テトライソプロピルチタネート、チタンアセチルアセトネート、乳酸チタン、ジルコニウムアセチルアセトネート、酢酸ジルコニル、硫酸ジルコニル、炭酸ジルコニウムアンモニウム、スチアリン酸ジルコニル、オクチル酸ジルコニル、酢酸ジルコニル、オキシ塩化ジルコニウム、ヒドロキシ塩化ジルコニウム、酢酸クロム、硫酸クロム、硫酸マグネシウム、塩化マグネシウム六水和物、クエン酸マグネシウム九水和物、リンタンタングステン酸ナトリウム、クエン酸ナトリウムタングステン、1,2-タンゲストリン酸ニ水合物、1,2-タンゲストけい酸2,6-水和物、塩化モリブデン、1,2-モリブドリン酸ニ水合物、硝酸ガリウム、硝酸ゲルマニウム、硝酸ストロンチウム、酢酸イットリウム、塩化イットリウム、硝酸イットリウム、硝酸インジウム、硝酸ランタン、塩化ランタン、酢酸ランタン、安息香酸ランタン、塩化セリウム、硫酸セリウム、オクチル酸セリウム、酢酸プラセオジミウム、硝酸ネオジミウム、酢酸サマリウム、酢酸ユーロピウム、硝酸ガドリニウム、硝酸ジスプロシウム、硝酸エルビウム、硝酸イットルビウム、塩化ハフニウム、硝酸ビスマス等があげられる。

【0139】本発明において、無機塩酸剤としては、アルミニウム含有化合物、チタン含有化合物、ジルコニウム含有化合物、元素周期律表第ⅠⅡ族シリーズの金属化合物(塩または錯体)が好ましい。本発明において、色材受容層に含まれる上記炭酸剤量は、0.01 g

/m²〜5 g/m²が好ましく、0.1 g/m²〜3 g/m²がより好ましい。

【0140】(その他の成分) 本発明のインクジェット記録用シートは、必要に応じて、更に各種の公知の添加剤、例えば酸、モノマー、重合開始剤、重合禁止剤、しみ防止剤、防風剤、粘度安定剤、消泡剤、界面活性剤、帯電防止剤、滅菌剤、カール防止剤、耐水化剤等を含むことができる。

【0141】本発明において、色材受容層は酸を含有し、いてもよい。酸を添加することで、色材受容層の表面pHを3〜8、好ましくは5〜7.5に調整する。これにより白地部の耐腐蝕性が向上するの好ましい。表面pHの測定は、日本紙パルプ技術協会(J-TAPP)の定めた表面pHの測定の内入法(塗布法)により測定を行う。例えば、前記A法に相当する(株)共立理化学研究所製の紙面pH測定セット「形式MPC」を使用して該測定を行うことができる。

【0142】具体的な酸の例としては、ギ酸、酢酸、グリコール酸、シュウ酸、プロピオン酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸、マレイン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、安息香酸、フタル酸、イソフタル酸、グルタル酸、グルコン酸、乳酸、アスパラギン酸、グルタミン酸、サリチル酸、サリチル酸金塩(2n, A1, Cn, Mg等の塩)、メタンスルホン酸、イタコン酸、ペンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、スチレンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、バルビツール酸、アクリル酸、メタクリル酸、桂皮酸、4-ヒドロキシ安息香酸、アミノ安息香酸、ナフトラジンスルホン酸、ヒドロキシベンゼンスルホン酸、トルエンスルフィン酸、ベンゼンスルフィン酸、スルファニル酸、スルファミン酸、α-レゾルシン酸、β-レゾルシン酸、γ-レゾルシン酸、没食子酸、フロログリシン、スルホサリチル酸、アスコルビン酸、エリソルビン酸、ビスフェノール酸、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸、ポリリン酸、ほう酸、ボロン酸等が挙げられる。これらの酸の添加量は、色材受容層の表面pHが3〜8になるように決めればよい。上記の酸は金属塩(例えばナトリウム、カリウム、カルシウム、セリウム、亜鉛、銅、鉄、アルミニウム、ジルコニウム、ランタン、イットリウム、マグネシウム、ストロンチウム、セリウムなどの塩)、又はアミン塩(例えばアンモニウム、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ピペラジン、2-メチルピペラジン、ボリアリルアミンなど)の形態で使用してもよい。

【0143】前記その他の成分は、1種単独でも2種以上を使用してもよい。この前記その他の成分は、水溶性化、分散化、ポリマー分散、エマルジョン化、油溶性化に添加してもよく、マイクロカプセル中に内包することもできる。本発明のインクジェット記録用シートでは、上記その他の成分の添加量としては、0.01〜10 g

／ m^2 が好ましい。

【0144】また、無機微粒子の分散性を改善する目的で、無機表面をシランカップリング剤として、カップリング処理を行なう部位の他に、有機官能性基（例えば、ビニル基、アミノ基（1級～3級アミノ基、第4級アンモニウム塩基）、エポキシ基、メルカプト基、クロロ基、アルキル基、フェニル基、エステル基等）を有するものが好ましい。

【0145】本発明において、色材受容層用塗布液は界面活性剤を含有しているのが好ましい。該界面活性剤としてはカチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性、フッ素系、シリコン系界面活性剤のいずれも使用可能である。上記ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシアルキレンアルキルアルキルエーテルおよびポリオキシアルキレンアルキルフェニルエーテル類（例えば、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリンエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等）、オキシエチレン・オキシアプロピレンブロックポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル類（例えば、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレート等）、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸エステル類（例えば、テトラオレイン酸ポリオキシエチレンソルビット等）、グリセリン脂肪酸エステル類（例えば、グリセロールモノオレート等）、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸エステル類（モノステアリン酸ポリオキシエチレングリセリン、モノオレイン酸ポリオキシエチレングリセリン等）、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル類（ポリエチレングリコールモノラウレート、ポリエチレングリコールモノオレート等）、ポリオキシエチレンアルキルアミン、アセチレングリコール類（例えば、2, 4, 7, 9-テトラメチル-5-オキシ-4, 7-ジオール、及び該ジオールのエチレンオキサイド付加物、プロピレンオキサイド付加物等）等が挙げられ、ポリオキシアルキレンアルキルエーテル類が好ましい。該ノニオン系界面活性剤は、第1の塗布液および第2の塗布液において使用することができる。また、上記ノニオン系界面活性剤は、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0146】上記両性界面活性剤としては、アミノ酸型、カルボキシアンモニウムペタイン型、スルホンアンモニウムペタイン型、アンモニウム硫酸エステルペタイン型、イミダゾリウムペタイン型等が挙げられ、例えば、米国特許第3, 843, 368号明細書、特開昭5

9-49535号公報、同63-236546号公報、特開平5-303205号公報、同8-262742号公報、同10-282619号公報等に記載されているものを好適に使用できる。該両性界面活性剤としては、アミノ酸型両性界面活性剤が好ましく、該アミノ酸型両性界面活性剤としては、特開平5-303205号公報に記載されているように、例えば、アミノ酸（グリシン、グルタミン酸、ヒスチジン酸等）から誘導体化されたものであり、長鎖のアルキル基を導入したN-アミノシル酸およびその塩が挙げられる。上記両性界面活性剤は1種で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

【0147】前記アニオン系界面活性剤としては、脂肪酸塩（例えばステアリン酸ソーダ、オレイン酸ナトリウム、ラウリル硫酸ナトリウム、アルキル硫酸ナトリウム、ラウリル硫酸エタノールアミン）、スルホン酸塩（例えばドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム）、アルキルスルホン酸塩（例えばジブチルスルホン酸ナトリウム）、アルキルグリセニルエーテルジスルホン酸塩、アルキルリン酸塩等が挙げられる。前記カチオン系界面活性剤としては、アルキルアミン塩、第4級アンモニウム塩、ベリジニウム塩、イミダゾリウム塩などがあげられる。

【0148】前記フッ素系界面活性剤としては、荷解フッ素化、テロメリゼーション、オリゴメリゼーションなどの方法を用いてパーフルオロアルキル基を持つ中間体をへて誘導される化合物があげられる。例えば、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルエチレンオキサイド付加物、パーフルオロアルキルトリアルキルアンモニウム塩、パーフルオロアルキル基含有オリゴマー、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどがあげられる。

【0149】前記シリコン系界面活性剤としては、有機基で変性したシリコンオイルが好ましく、シリコン構造の鎖鎖を有機基で変性した構造、両末端を変性した構造、片末端を変性した構造とをとり得る。有機基変性としてアミノ変性、ポリエーテル変性、エポキシ変性、カルボキシル変性、カルビノール変性、アルキル変性、アラールキル変性、フェノール変性、フッ素変性等が挙げられる。

【0150】本発明で界面活性剤の含有量としては、色材受容層用塗布液に対して0.001～2.0%が好ましく、0.01～1.0%がより好ましい。また、色材受容層用塗布液として2液以上を用いて塗布を行なう場合は、それぞれの塗布液に界面活性剤を添加するのが好ましい。

【0151】本発明において、色材受容層はカール防止用に高沸点有機溶剤を含有するのが好ましい。上記高沸点有機溶剤は常温で沸点が150℃以上の有機化合物で、水溶性又は疎水性の化合物である。これらは、室温で液体でも固体でもよく、低分子でも高分子でもよい。

具体的には、芳香族カルボン酸エステル類（例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジフェニル、安息香酸フェニルなど）、脂肪族カルボン酸エステル類（例えばアジピン酸ジブチル、セバシン酸ジブチル、ステアリン酸メチル、マレイン酸ジブチル、フマル酸ジブチル、アセチルクエン酸トリエチルなど）、リン酸エステル類（例えばリン酸トリブチル、リン酸トリカプリルなど）、エポキシ樹脂（例えばエポキシ化大豆油、エポキシ化脂肪酸メチルなど）、アルコール類（例えば、ステアリルアルコール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（DGMBE）、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンモノメチルエーテル、1, 2, 3-ブタントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 2, 4-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、トリエタノールアミン、ポリエチレングリコールなど）、植物油（例えば大豆油、ヒマワリ油など）高級脂肪酸カルボン酸（例えばリノール酸、オレイン酸など）等が挙げられる。

【0152】（支持体）本発明のシグネチャ記録用シートにおいて、支持体としては、プラスチック等の透明材料よりなる透明支持体、紙等の不透明材料からなる不透明支持体のいずれをも使用できる。色材受容層の透明性を生かす上では、透明支持体又は高光沢性の不透明支持体を用いることが好ましい。

【0153】上記透明支持体を使用可能な材料としては、透明性で、OHやバックライトディスプレイで用いられる時の輻射熱に耐え得る性質を有する材料が好ましい。該材料としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類；ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリアミド等を用いることができる。中でも、ポリエステル類が好ましく、特にポリエチレンテレフタレートが好ましい。上記透明支持体の厚みとしては、特に制限はないが、取り扱い易い点で、50～200 μm が好ましい。

【0154】高光沢性の不透明支持体としては、色材受容層の設けられる側の表面が40%以上の光沢度を有するものが好ましい。上記光沢度は、「JIS P-8142（紙及び板紙の75度鏡面光沢度試験方法）に記載の方法に従って求められる値である。具体的には、下記支持体が挙げられる。

【0155】例えば、アート紙、コート紙、キャストコート紙、銀塩写真用支持体等に使用されるバライタ紙等の高光沢性の紙支持体；ポリエチレンテレフタレート（PET）等のポリエステル類、ニトロセルロース、セルロースアセテート、セルロースアセトブチレート等のセルロースエステル類、ポリスルホン、ポリフェニレンオキサイド、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリ

アミド等のプラスチックフィルムに白色顔料等を含有させて不透明にした（表面カレンダー処理が施されている）もよい。高光沢性のフィルム：或いは、上記各種紙支持体、上記透明支持体若しくは白色顔料等を含有する高光沢性のフィルムの表面に、白色顔料を含有若しくは含有しないポリオレフィンの被覆層が設けられた支持体等が挙げられる。白色顔料含有発泡ポリエステルフィルム（例えば、ポリオレフィン微粒子を含有させ、延伸により空隙を形成した発泡PET）も好適に挙げることができる。更に銀塩写真用印刷紙に用いられるレジコート紙も好適である。

【0156】上記不透明支持体の厚みについても特に制限はないが、取り扱い性の点で、50～300 μm が好ましい。

【0157】また、上記支持体の表面には、濡れ特性及び接着性を改善するために、コロナ放電処理、グロー放電処理、火炎処理、紫外線照射処理等を施したものを使用してもよい。

【0158】次に、前記レジコート紙に用いられる原紙について詳述する。上記原紙としては、木材パルプを主原料とし、必要に応じて木材パルプに加えてポリプロピレンなどの合成パルプ、あるいはナイロンやポリエステルなどの合成繊維を用いて抄紙される。上記木材パルプとしては、LBSP、LBSP、NBKP、NBSP、LDP、NDP、LUPK、NUPKのいずれも用いることができるが、短繊維分の多いLBKP、NBSP、LBPSP、NDP、LDPをより多く用いることが好ましい。但し、LBSP及び又はLDPの比率としては、10質量%以上、70質量%以下が好ましい。

【0159】上記パルプは、不純物の少ない化学パルプ（硫酸塩パルプや亜硫酸パルプ）が好ましく用いられ、漂白処理をおこなって白色度を向上させたパルプも有効である。

【0160】原紙中には、高級脂肪酸、アルキルケテンダイマー等のサイズ剤、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタンなどの白色顔料、スターチ、ポリアクラルミド、ポリビニルアルコール等の粘度増進剤、蛍光増白剤、ポリエチレングリコール類等の水分保持剤、分散剤、4級アンモニウム等の柔軟化剤などを適宜添加することができる。

【0161】抄紙に使用するパルプの含水率としては、CSFの規定で200～500mm²が好ましく、また、叩解後の繊維長が、JIS P-8207に規定される24メッシュ残分質量%と42メッシュ残分の質量%との和が30～70%が好ましい。尚、4メッシュ残分の質量%は20質量%以下であることが好ましい。

【0162】原紙の坪量としては、30～250g/gが好ましく、特に50～200g/gが好ましい。原紙の厚さとしては、40～250 μm が好ましい。原紙は、抄紙段階または抄紙後にカレンダー処理して高平滑性を与える

こともできる。厚紙密度は $0.7 \sim 1.2 \text{ g/m}^2$ (JIS P-8118) が一般的である。更に、原紙密度としては、JIS P-8143に規定される条件で $20 \sim 200 \text{ g}$ が好ましい。

【0163】原紙表面には表面サイズ剤を塗布してもよく、表面サイズ剤としては、上記原紙中添加できるサイズと同様のサイズ剤を使用できる。原紙のpHは、JIS P-8113で規定された熱抽出法により測定された場合、 $5 \sim 9$ であることが好ましい。

【0164】原紙表面および裏面を被覆するポリエチレンは、主として低密度のポリエチレン(LDPE)および/または高密度のポリエチレン(HDPE)であるが、他のLDPEやポリプロピレン等も一部使用することができる。

【0165】特に、色材受容層を形成する側のポリエチレン層は、写真用印刷紙で広くおこなわれているように、ルチルまたはアナターゼ型の酸化チタン、蛍光増白剤、群青をポリエチレン中に添加し、不透明度、白色度および色相を改良したものが好ましい。ここで、酸化チタン含有量としては、ポリエチレンに対して、概ね $3 \sim 20$ 質量%が好ましく、 $4 \sim 1$ 質量%がより好ましい。ポリエチレン層の厚みは特に限定はないが、表裏面層とも $10 \sim 50 \mu\text{m}$ が好適である。さらにポリエチレン層上に色材受容層との密着性を付与するために下塗り層を設けることもできる。該下塗り層としては、水性ポリエステル、ゼラチン、PVAが好ましい。また、該下塗り層の厚みとしては、 $0.01 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0166】ポリエチレン被覆層は、光沢紙として用いられることも、また、ポリエチレンを原紙表面上に溶融押出してコーティングする際に、いわゆる型付け処理をおこなって通常の写真印刷紙で得られるようなマット面や絹目面を形成したのもも使用できる。

【0167】支持体にはバックコート層を設けることもでき、このバックコート層に添加可能な成分としては、白色顔料や水性バインダー、その他の成分が挙げられる。バックコート層に含有される白色顔料としては、例えば、軽微炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、二酸化チタン、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、珪酸アルミニウム、珪藻土、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、合成水晶質シリカ、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナ、擬ペーナイト、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン、ゼオライト、加水ハロイサイト、炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム等の白色無機顔料、スチレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、ポリエチレン、マイクロカプセル、尿素樹脂、メラミン樹脂等の有機顔料等が挙げられる。

【0168】バックコート層に用いられる水性バインダーとしては、例えば、スチレン/マレイン酸共重合

体、スチレン/アクリル酸共重合体、ポリビニルアルコール、シラノール変性ポリビニルアルコール、澱粉、カチオン化澱粉、カゼイン、ゼラチン、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ポリビニルピロリドン等の水溶性高分子、スチレンブタジエンラテックス、アクリルエマルジョン等の水分散性高分子等が挙げられる。バックコート層に含有されるその他の成分としては、消泡剤、抑泡剤、染料、蛍光増白剤、防曇剤、耐水化剤等が挙げられる。

【0169】(インクジェット記録用シートの作製) 本発明のインクジェット記録用シートの色材受容層は、例えば、支持体表面に少なくとも微粒子と水溶性樹脂を含む第1の塗布液(以後、「塗布液(A)」と言うこともある)を塗布し、(1)前記第1の塗布液を塗布すると同時に、(2)前記第1の塗布液を塗布して形成される塗布層の乾燥途中であって該塗布層が減率乾燥速度を示す前のいずれかに少なくとも乾燥剤を含むpHが8以上の第2の塗布液(以後、「塗布液(B)」と言うこともある)を付与した後、該第2の塗布液を付与した塗布層を架橋硬化させる方法(Wet-on-Wet法)により形成されるのが好ましい。ここで、本発明に係る架橋硬化剤は、前記第1の塗布液、第2の塗布液またはこれらとは別の第3の塗布液の少なくとも一つに含有されることが好ましい。また、上記水溶性樹脂を架橋し得る架橋剤は、前記第1の塗布液あるいは第2の塗布液の少なくとも一方に含有されるのが好ましい。この様に架橋硬化させた色材受容層を設けることは、インク吸水性や膜のヒビ割れ防止などの観点から好ましい。

【0170】上記の様にすると、乾燥剤が色材受容層の表面近くに多く存在するので、インクジェットの色材が十分に乾燥され、印字後の文字や画像の耐水性が向上するので好ましい。乾燥剤の一部は上記塗布液(A)に含有させてもよく、その場合は、塗布液(A)と塗布液(B)の乾燥剤は同じものでも異なってもよい。

【0171】本発明において、少なくとも微粒子(例えば、気相法シリカ)と水溶性樹脂(例えば、ポリビニルアルコール)とを含有する色材受容層用塗布液(塗布液(A))は、例えば、以下のようにして調製することができる。即ち、気相法シリカ微粒子と分散剤を水中に添加して(例えば、水中のシリカ微粒子は $10 \sim 20$ 質量%)、高濃度回転式コロイダルミックス(例えば、エム・テックニク(株)製の「クレアミックス」)を用いて、例えば 10000 rpm (好ましくは $5000 \sim 20000 \text{ rpm}$)の高濃度回転条件下で例えば20分間(好ましくは $10 \sim 30$ 分間)かけて分散させた後、架橋剤(ホウ素化合物)、ポリビニルアルコール(PVA)水溶液(例えば、上記気相法シリカの1/3程度の重量%のPVAとなるように)を加え、更に本発明におけるゼラチン誘導体色材受容層用塗布液に含ませる場合には該化合物を加えて、上記と同じ回転条件下で分散を行なうこと

により調整することができる。得られた塗布液は均一なゾル状態であり、これを下記塗布方法で支持体上に塗布し乾燥させることにより、三次元網目構造を有する多孔質性の色材受容層を形成することができる。

【0172】また、上記気相法シリカと分散剤とからなる水分散物の調製は、気相法シリカ水分散液をあらかじめ調製し、該水分散液を分散剤水溶液に添加してもよいし、分散剤水溶液を気相法シリカ水分散液に添加してもよいし、同時に混合してもよい。また、気相法シリカ水分散液ではなく、粉体の気相法シリカを用いて上記のように分散剤水溶液に添加してもよい。上記の気相法シリカと分散剤とを混合した後、液相混合液を分散機を用いて細粒化することで、平均粒子径50〜300nmの水分散液を得ることができる。該水分散液を得るために用いる分散機としては、高速回転分散機、媒体攪拌型分散機（ボールミル、サンドミルなど）、超音波分散機、コロイドミル分散機、高圧分散機等従来公知の各種の分散機を使用することができるが、形成されるダマ状微粒子の分散を効率的におこなうという点から、攪拌型分散機、コロイドミル分散機または高圧分散機が好ましい。

【0173】また、各工程における溶媒として水、有機溶媒、又はこれらの混合溶媒を用いることができる。この塗布に用いることができる有機溶媒としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、i-プロパノール、メトキシプロパノール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、酢酸エチル、トルエン等が挙げられる。

【0174】また、上記分散剤としてはカオチン性のポリマーを用いることができる。カオチン性のポリマーとしては、前述の媒染剤の例などが挙げられる。また、分散剤としてシランカップリング剤を用いることも好ましい。上記分散剤の微粒子に対する添加量は、0.1〜30%が好ましく、1〜10%が更に好ましい。

【0175】該色材受容層用塗布液の塗布は、例えば、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スライズコーター、リバースロールコーター、パーコーター等の公知の塗布方法によって行うことができる。

【0176】色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布と同時に又は塗布した後に、該塗布層に塗布液（B）が付与されるが、該塗布液（B）は、塗布後の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与してもよい。即ち、色材受容層用塗布液（塗布液（A））の塗布後、この塗布層が減率乾燥速度を示す間に媒染剤を導入することで好適に製造される。

【0177】ここで、前記「塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前」とは、通常、色材受容層用塗布液の塗布直後から数分間の過程を指し、この間においては、塗

布された塗布層中の溶剤（分散媒体）の含有量が時間に比例して減少する「減率乾燥速度」の現象を示す。この「減率乾燥速度」を示す時間については、例えば、化学工学便覧（頁707〜712、丸善（株）発行、昭和55年10月25日）に記載されている。

【0178】上記のとおり、第一の塗布液の塗布後、該塗布層が減率乾燥速度を示すようになるまで乾燥されるが、この乾燥は一般に50〜180℃で0.5〜10分間（好ましくは、0.5〜5分間）行われる。この乾燥時間としては、当然塗布量により異なるが、通常は上記範囲が適当である。

【0179】上記第一の塗布層が減率乾燥速度を示すようになる前に付与する方法としては、①塗布液（B）を塗布層上に更に塗布する方法、②スプレー等の方法により噴霧する方法、③塗布液（B）中に、該塗布層が形成された支持体を浸漬する方法、等が挙げられる。

【0180】前記方法①において、塗布液（B）を塗布する塗布方法としては、例えば、カーテンフローコーター、エクストルージョンダイコーター、エアードクターコーター、ブレードコーター、ロッドコーター、ナイフコーター、スライズコーター、リバースロールコーター、パーコーター等の公知の塗布方法を利用することができる。しかし、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーター、パーコーター等のように、既に形成されている第一塗布層にコーターが直接接触しない方法を利用することが好ましい。

【0181】該媒染剤溶液（塗布液（B））の付与後は、一般に40〜180℃で0.5〜30分間加熱され、乾燥および硬化がおこなわれる。中でも、40〜150℃で1〜20分間加熱することが好ましい。

【0182】また、上記媒染剤溶液（塗布液（B））を、色材受容層塗布液（塗布液（A））を塗布すると同時に付与する場合、色材受容層塗布液（塗布液（A））および媒染剤溶液（塗布液（B））を、該色材受容層塗布液（塗布液（A））が支持体と接触するようにして支持体上に同時塗布（重畳塗布）し、その後乾燥硬化させることにより色材受容層を形成することができる。

【0183】上記同時塗布（重畳塗布）は、例えば、エクストルージョンダイコーター、カーテンフローコーターを用いた塗布方法により行うことができる。同時塗布の後、形成された塗布層は乾燥されるが、この場合の乾燥は、一般に塗布層を40〜150℃で0.5〜10分間加熱することにより行なわれ、好ましくは、40〜100℃で0.5〜5分間加熱することにより行なわれる。

【0184】上記同時塗布（重畳塗布）を、例えば、エクストルージョンダイコーターによりおこなった場合、同時に吐出される二種の塗布液は、エクストルージョンダイコーターの吐出位置附近で、即ち、支持体上に移る前に重畳形成され、その状態で支持体上に重畳塗布され

る。塗布前に重畳された二層の塗布液は、支持体に移る際、既に二液の界面で架橋反応を生じ易いことから、エクストルージョンダイコーターの吐出口付近では、吐出される二液が混合して増粘し易くなり、塗布操作に支障を来す場合がある。従って、上記のように同時塗布する際は、色材受容層塗布液（塗布液（A））および媒染剤溶液（塗布液（B））の塗布と共に、バリアー層液（中間層液）を上記二液間に介在させて同時三重層塗布することが好ましい。

【0185】上記バリアー層液は、特に制限なく選択できる。例えば、水溶性樹脂を微量含む水溶液や、水等を挙げることができる。上記水溶性樹脂は、増粘剤等の目的で、塗布性を考慮して使用されるもので、例えば、セルロース系樹脂（たとえば、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルメチルセルロース等）、ポリビニルピロリドン、ゼラチン等のポリマーが挙げられる。尚、バリアー層液には、上記媒染剤を含有させることもできる。

【0186】支持体上に色材受容層を形成した後、該色材受容層は、例えば、スーパーカレンダー、グロスカレンダー等を用い、加熱加圧下にロールニップ間を通してカレンダー処理を施すことにより、表面平滑性、光沢度、透明性および塗膜強度を向上させることが可能である。しかしながら、該カレンダー処理は、空隙率を低下させる要因となることがあるため（即ち、インク吸収性が低下することがあるため）、空隙率の低下が小さい条件を設定しておく必要がある。

【0187】カレンダー処理をおこなう場合のロール温度としては、30～150℃が好ましく、40～100℃がより好ましい。また、カレンダー処理時のロール間の線圧としては、50～400 kg/cmが好ましく、100～200 kg/cmがより好ましい。

【0188】上記色材受容層の層厚としては、インクジェット記録の場合では、液滴を全て吸収するだけの吸収容量をもつ必要があるため、層中の空隙率との関連で決定する必要がある。例えば、インク量が8 nl/mm²で、空隙率が60%の場合であれば、層厚が約15 μm以上の膜が必要となる。この点を考慮すると、インクジェット記録の場合には、色材受容層の層厚としては、10～50 μmが好ましい。

【0189】また、色材受容層の細孔径は、メジアン径で0.005～0.030 μmが好ましく、0.01～0.025 μmがより好ましい。上記空隙率および細孔メジアン径は、水銀ポルシメーター（（株）島津製作所製の商品名「ポアサイザー-9320-PC2」）を用いて測定することができる。

【0190】また、色材受容層は、透明性に優れていることが好ましいが、その目安としては、色材受容層を透明フィルム支持体上に形成したときのヘイズ値が、30%以下であることが好ましく、20%以下であることが

より好ましい。上記ヘイズ値は、ヘイズメーター（HGM-2DP：スガ試験機（株））を用いて測定することができる。

【0191】本発明のインクジェット記録用シートは、構成層（例えば、色材受容層あるいはバック層など）には、ポリマー微粒子分散物を添加してもよい。このポリマー微粒子分散物は、寸度安定化、カール防止、接着防止、膜のひび割れ防止等のような膜特性改良の目的で使用される。ポリマー微粒子分散物については、特開62-245258号、同62-1316648号、同62-110066号の各公報に記載がある。尚、ガラス転移温度が低い（40℃以下の）ポリマー微粒子分散物を、前記媒染剤を含む層に添加すると、膜のひび割れやカールを防止することができる。また、ガラス転移温度が低いポリマー微粒子分散物をバック層に添加して、カールを防止することができる。

【0192】また、本発明のインクジェット記録用シートは、特開10-81064号、同10-119423号、同10-157277号、同10-217601号、同11-348409号、特開2001-138621号、同2000-43401号、同2000-211235号、同2000-309157号、同2001-968997号、同2001-138627号、特開11-91242号、同8-2087号、同8-2090号、同8-2091号、同8-2093号の各公報に記載の方法でも作製可能である。

【0193】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。尚、実施例中の「部」及び「%」は、特に断らない限り「質量部」及び「質量%」を表し、「平均分子量」及び「重合度」は、「重量平均分子量」及び「質量平均重合度」を表す。

【0194】（支持体の作製）LBKP100部からなる木材パルプをダブルディスクリアイナによりカナディアンフリーネス300mlまで水解し、エポキシ化ベヘン酸アミド0.5部、アニオンポリアクリルアミド1.0部、ポリアミドポリアミンエポキシホルドリン0.1部、カチオンポリアクリルアミド0.5部を、いずれもパルプに対する乾乾質量比で添加し、長綱撚機により秤量し170 g/m²の原紙を抄造した。

【0195】上記原紙の表面サイズを調整するため、ポリビニルアルコール4%水溶液に重光増白剤（住友化学工業（株）製の「Whitex BB」）を0.04%添加し、これを乾乾質量比で0.5 g/m²となるように上記原紙に含浸させ、乾燥した後、更にカレンダー処理を施して密度1.05 g/mlに調整された基紙を得た。

【0196】得られた基紙のワイヤー面（裏面）側にコロナ放電処理を行なった後、溶媒押出機を用いて高溶度

ポリエチレンを厚さ $19\mu\text{m}$ となるようにコーティングし、マット面からなる樹脂層を形成した（以下、樹脂層面を「裏面」と称する。）。この裏面側の樹脂層に更にコロナ放電処理を施し、その後、帯電防止剤として、酸化アルミニウム（日産化学工業（株）製の「アルミナソール 100」）と二酸化ケイ素（日産化学工業（株）製の「スノーテックス Q」）とを 1:2 の質量比で水に分散した分散液を、乾燥質量量が $0.2\text{g}/\text{m}^2$ となるように塗布した。

【0197】更に、樹脂層の設けられていない側のフェルト面（表面）側にコロナ放電処理を施した後、アナターゼ型二酸化チタン 10%、微量の群青、及び蛍光増白剤 0.01%（対ポリエチレン）を含有し、MFR（メルトフローレート）3、8 の低密度ポリエチレンを、溶融押出機を用いて、厚み $29\mu\text{m}$ となるように押し出し、高光沢な熱可塑性樹脂層を基体の表面側に形成し *

<色材受容層用塗布液 A の組成>

- ①気相法シリカ微粒子（無機微粒子） 10.0 部
（株）トクヤマ製の「レオシル Q S 30」、平均一次粒子径 7nm ）
- ②イオン交換水 51.7 部
- ③「PAS-M-1」（60%水溶液） 0.83 部
（分散剤、日東紡（株）製）
- ④ポリビニルアルコール（水溶性樹脂）8%水溶液 27.8 部
（株）クラレ製の「PVA 124」、酸化度 98.5%、重合度 2400）
- ⑤ホウ酸（架橋剤） 0.4 部
- ⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） 1.2 部
（花王（株）製の「エマルゲン 109 P」（10%水溶液）、HL 値 13.6）
- ⑦イオン交換水 33.0 部

【0200】（インクジェット記録用シートの作製）上記支持体のオモチ面にコロナ放電処理を行なった後、上記から得た色材受容層用塗布液 A を、支持体のオモチ面にエクストルージョンダイコーターを用いて $200\text{ml}/\text{m}^2$ の塗布量で塗布し（塗布工程）、熱風乾燥機にて 80°C （風速 $3\sim 8\text{m}/\text{秒}$ ）で塗布層の固形分濃度が 20% になるまで乾燥させた。この塗布層は、この期間中は恒率乾燥速度を示した。その後、下記組成の媒染剤溶*

<媒染剤塗布液 B の組成>

- ①酢酸（架橋剤） 0.65 部
- ②ポリアリールアミン「PAA-10C」10%水溶液 2.5 部
（媒染剤、日東紡（株）製）
- ③下記化合物（a） 2.5 部
- ④イオン交換水 59.7 部
- ⑤塩化アンモニウム（表面 pH 調整剤） 0.8 部
- ⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテル（界面活性剤） 10 部
（花王（株）製の「エマルゲン 109 P」、2%水溶液、HL 値 13.6）
- ⑦メガファック「F1405」10%水溶液 2.0 部
（大日本インキ化学工業（株）製のフッ素系界面活性剤）

【0202】

【化 19】

*（以下、この高光沢面を「オモチ面」と称する。）、支持体とした。

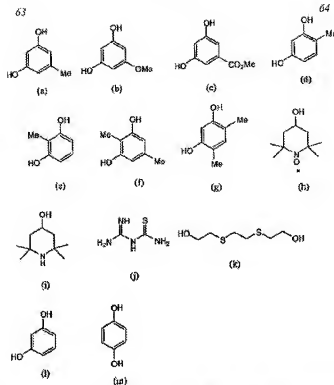
【0198】【実施例 1】

（色材受容層用塗布液 A の調製）下記組成中の①気相法シリカ微粒子と②イオン交換水と③「PAS-M-1」を混合し、高速回転式コロイドミル（エム・テック（株）製の「クレアミックス」）を用いて、回転数 10000rpm で 20 分間かけて分散させた後、下記④ポリビニルアルコールと⑤ホウ酸と⑥ポリオキシエチレンラウリルエーテルと⑦イオン交換水を含む溶液を加え、更に回転数 10000rpm で 20 分間かけて再度分散を行ない、色材受容層用塗布液 A（第 1 の塗布液）を調製した。シリカ微粒子と水溶性樹脂との質量比（P B 比 = ①:④）は、4.5:1 であり、色材受容層用塗布液 A の pH は、3.5 で酸性を示した。

【0199】

※液 B（第 2 の塗布液）に 30 秒間浸漬して該塗布層上にその $20\text{g}/\text{m}^2$ を付着させ（媒染剤溶液を付与する工程）、更に 80°C で下で 10 分間乾燥させた（乾燥工程）。これにより、乾燥膜厚 $32\mu\text{m}$ の色材受容層が設けられた実施例 1 のインクジェット記録用シート（1）を作製した。

【0201】



【0203】〔実施例2～7〕実施例1の＜媒染剤塗布液Bの組成＞において、化合物（a）を上記化合物（b）～（g）の各々に変更した以外は、実施例1と同様にして実施例2～7のインクジェット記録シート（2）～（7）を作製した。

【0204】〔実施例8〕実施例1の＜媒染剤塗布液Bの組成＞において、更に上記化合物（h）を0.4部添加したこと以外は、実施例1と同様にして実施例8のインクジェット記録シート（8）を作製した。

【0205】〔実施例9〕実施例1の＜媒染剤塗布液Bの組成＞において、更に上記化合物（i）を1部添加したこと以外は、実施例1と同様にして実施例9のインクジェット記録シート（9）を作製した。

【0206】〔実施例10〕実施例1の＜媒染剤塗布液Bの組成＞において、更に上記化合物（j）を1部添加したこと以外は、実施例1と同様にして実施例10のインクジェット記録シート（10）を作製した。

【0207】〔実施例11〕実施例1の＜媒染剤塗布液Bの組成＞において、更に上記化合物（k）を1部添加したこと以外は、実施例1と同様にして実施例11のインクジェット記録シート（11）を作製した。

【0208】以上の実施例1～11において調製した媒染剤塗布液BのpHはいずれも8～10であった。

【0209】〔実施例12〕実施例1の＜色材受容層塗布液Aの組成＞において、「PAS-M-1」の0.83部をジメチルジアルキルアンモニウムクロリド（第一工業製薬（株）製の「シャロールBC-902」、50％水溶液）の0.6部に変更したこと以外は、実施例1と

同様にして実施例12のインクジェット記録シート（12）を作製した。

【0210】〔実施例13〕実施例1の＜色材受容層塗布液Aの組成＞において、更に塩基性塩化アルミニウム（A12（OH）5Cl、多木化学（株）製の「PAC#1000」、40％水溶液）の0.63部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして実施例13のインクジェット記録シート（13）を作製した。

【0211】〔実施例14〕実施例1の＜色材受容層塗布液Aの組成＞において、更に酢酸ジルコニル（30％水溶液）を0.6部添加したこと以外は、実施例1と同様にして実施例14のインクジェット記録シート（14）を作製した。

【0212】〔実施例15〕実施例1の＜色材受容層塗布液Aの組成＞において、更に酢酸ランタンの0.2部を添加したこと以外は、実施例1と同様にして実施例15のインクジェット記録シート（15）を作製した。

【0213】〔実施例16〕実施例1の＜色材受容層塗布液Aの組成＞において、炭相法シリカ微粒子10.0部をアルミナ微粒子（酸化アルミニウムC、平均一次粒子径10nm、日本アエロジル（株）製）10.0部に変更し、ホウ酸0.4部を0.1部に変更したこと以外は、実施例1と同様にして実施例16のインクジェット記録シート（16）を作製した。

【0214】〔比較例1〕実施例1の＜色材受容層塗布液Bの組成＞において、化合物（a）2.5部を用いなかったこと以外は、実施例1と同様にして比較例1のインクジェットシート（17）を作製した。

【0215】〔比較例2〕実施例1の<色材受容層塗布液Bの組成>において、化合物(a)2、5部の代わりに、上記化合物(l)の2、5部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例2のインクジェットシート(18)を作製した。

【0216】〔比較例3〕実施例1の<色材受容層塗布液Bの組成>において、化合物(a)2、5部の代わりに、上記化合物(m)の2、5部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例3のインクジェットシート(19)を作製した。

【0217】〔比較例4〕実施例1の<色材受容層塗布液Bの組成>において、化合物(a)2、5部の代わりに、上記化合物(k)の2、5部を用いたこと以外は、実施例1と同様にして比較例4のインクジェットシート(20)を作製した。

【0218】〔評価試験〕上記より得られた実施例1～16のインクジェット記録用シート(1)～(16)、並びに比較例1～4のインクジェット記録用シート(17)～(20)の各々について、以下の評価試験を行った。試験の結果は下記の表1に示す。

【0219】<耐オゾン性>インクジェットプリンター(セイコーエプソン(株)製の「PM-900C」)を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタとシアンのベタ画像をそれぞれ印刷し、オゾン濃度2、5ppmの環境下で24時間保管した。保管前と保管後のマゼンタとシアンの濃度を、反射光度測定計(X-rite社製の「X-rite 938」)にて測定し、該マゼンタとシアンの濃度の残存率を算出した。残存率が、80%以上の場合をA、70～80%未満の場合をB、60～70%未満の場合をC、60%未満の場合をDとして、評価した。また、同様に各インクジェット記録用シートを印刷しないで白色部のまま、オゾン濃度2、5ppmの環境下で8時間保管した。保管前後の白色部イエロー濃度を反射光度測定計(X-rite社製の「X-rite 938」)にて測定し、イエロー濃度差 ΔOD_y を算出した。

【0220】<耐光性>インクジェットプリンター(セイコーエプソン(株)製の「PM-900C」)を用いて、各インクジェット記録用シート上にマゼンタとシアンのベタ画像を印刷した後、365nm以下の波長領域の紫外線をカットするフィルターを通して、Xenon Weather-o-meter C105A(ATLAS社製)を用いて、温度25℃相対湿度32%の環境条件下で3、8時間ランプを点灯し、その後ランプを消した状態で、温度20℃相対湿度91%の環境条件下に1時間放置するサイクルを168時間かけて行なった。この試験の前後の各色画像濃度を、反射光度測定計(X-rite社製の「X-rite 938」)にて測定し、各色濃度の残存率を算出した。残存率が、90%以上の場合をA、80～90%未満の場合をB、70～80%未

満の場合をC、70%未満の場合をDとして、評価した。

【0221】

【表1】

	耐オゾン性			耐光性	
	マゼンタ	シアン	ΔOD_y	マゼンタ	シアン
実施例1	A	A	0.02	B	A
実施例2	A	A	0.03	B	A
実施例3	A	A	0.03	B	A
実施例4	B	A	0.02	B	A
実施例5	B	A	0.02	B	A
実施例6	B	A	0.02	B	A
実施例7	B	A	0.03	B	A
実施例8	A	A	0.02	A	A
実施例9	A	A	0.02	A	A
実施例10	A	A	0.02	B	A
実施例11	A	A	0.02	B	A
実施例12	A	A	0.02	B	A
実施例13	A	A	0.02	B	A
実施例14	A	A	0.02	B	A
実施例15	A	A	0.02	B	A
実施例16	A	A	0.02	B	A
比較例1	D	C	0.02	D	A
比較例2	A	A	0.03	B	A
比較例3	B	A	0.15	B	A
比較例4	D	C	0.02	D	A

【0222】上記の表1の結果から、本発明に係る置換レゾルシノールを含有するインクジェット記録用シート(実施例1～16)は、高濃度のオゾン環境下で長時間保管した後も、形成された画像の濃度残存率は高く、耐オゾン性に優れたインクジェット記録用シートであることが判明した。また、キセノン照射及び高温放置のサイクル試験後も、形成された画像の濃度残存率は高く、耐光性特にマゼンタ発色の耐光性に優れた記録用シートであることが判明した。また、一般式(2)で表されるベンジドアミン系化合物を併用した本発明のインクジェット記録シート(8)、(9)は耐オゾン性と耐光性の一層優れたインクジェット記録用シートであることがわかった。また、本発明のインクジェット記録用シートは、光沢度、インク吸収速度、画像部濃度、耐水性のいずれにも優れていた。

【0223】一方、置換レゾルシノールを用いなかった比較例のインクジェット記録用シート(17)や画像耐性向上添加剤としてチオエーテル系添加剤のみを含有した比較例4のインクジェット記録用シート(20)は、試験後の画像の濃度残存率が低く、耐オゾン性及び耐光性が不十分であった。また、レゾルシノールを含有した比較例2のインクジェット記録シート(18)やハイドロキノン含有した比較例3のインクジェット記録用シート(19)は耐オゾン性は良好であるが、耐オゾン評価後、白色部のイエロー濃度が顕著に高くなり、好ましくない性能を示した。

【0224】

【発明の効果】本発明によれば、良好なインク受容性を保持し、ひび割れ等の発生がなく強固で、高解像度の画像形成し得る、且つ十分長期の耐オゾン性を向上させ、紙面着色を低減したインクジェット記録シートを提

供することができる。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA13 FB02 FC06
2H086 BA15 BA31 BA33 BA35 BA37
BA38